

PCT/JP03/14829/  
10.3.2004 6

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

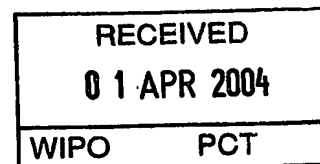
出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月20日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-336219

[ST. 10/C]: [JP2002-336219]

出 願 人  
Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社  
独立行政法人産業技術総合研究所  
井上 明久

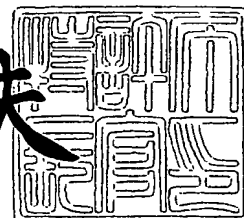


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016226

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6008  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C22C 19/03  
B01D 71/02  
B01D 53/22

## 【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県北本市下石戸下 4 7 6 三菱マテリアル株式会社  
非鉄材料技術研究所内

【氏名】 喜多 晃一

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総  
合研究所 つくばセンター内

【氏名】 原 重樹

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総  
合研究所 つくばセンター内

【氏名】 伊藤 直次

## 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料  
研究所内

【氏名】 井上 明久

## 【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料  
研究所内

【氏名】 木村 久道

## 【特許出願人】

【持分】 030/100  
【識別番号】 000006264  
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

## 【特許出願人】

【持分】 040/100  
【識別番号】 301021533  
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

## 【特許出願人】

【持分】 030/100  
【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2 - 1 - 1 東北大学金属材料  
研究所内  
【氏名又は名称】 井上 明久

## 【代理人】

【識別番号】 100076679  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 富田 和夫

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094824  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173  
【納付金額】 12,600円

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 6 / 1 0

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 すぐれた水素分離透過機能を発揮する水素分離透過膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zr：44～75原子%、

VおよびNbのうちの1種または2種：0.2～20原子%、

を含有し、残りがNi（但し、43原子%以下含有）と不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金で構成したことを特徴とするすぐれた水素分離透過機能を発揮する水素分離透過膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、例えば水素高純度精製装置などの水素分離透過膜として用いた場合に、すぐれた水素分離透過機能を発揮する水素分離透過膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、大気汚染や地球温暖化などの現象に対処するためクリーンエネルギーが注目され、特にクリーンエネルギーの1種である水素ガスを燃料として用いる水素燃料電池や水素ガスタービンなどのエネルギーシステムの開発が盛んに行なわれている。

また、これらエネルギーシステムに燃料ガスとして用いられている高純度水素ガスが、水を電気分解して得られた混合ガスや液化天然ガス（LNG）を水蒸気改質して得られた混合ガスなどの水素含有原料ガスから、例えば図1に概略説明図で示される通り、外周部を例えばNi製の棒状体で補強され、かつ材質的に水素だけが透過できる機能を有する水素分離透過膜で左右両側室に仕切られ、左側室には水素含有原料ガス導入管と排ガス取出管が、右側室には高純度水素ガス取出管が取り付けられた、例えばステンレス鋼製の反応室を中央部に設けた構造の水素高純度精製装置を用い、前記反応室を200～300℃に加熱した条件下で前記水素分離透過膜を通して高純度水素ガスを分離精製することにより生産

されることも知られている。

さらに、上記の水素分離透過膜として、非晶質 Zr-Ni 系合金製のものが知られており、これが所定組成の合金溶湯を、例えば高速で回転する銅製ロール鋳型の表面に吹きつけ、5～500  $\mu\text{m}$  の膜厚で凝固させる液体急冷法などにより製造されることも知られている（例えば特許文献 1 参照）。

#### 【0003】

##### 【特許文献 1】

特開 2000-256002 号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

一方、近年の上記水素高純度精製装置などに対する高性能化および小型化の要求は強く、これに伴ない、この構造部材である水素分離透過膜には、より一段の水素分離透過機能の向上が強く望まれている。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特に上記の非晶質 Zr-Ni 系合金製水素分離透過膜に着目し、この水素分離透過機能のより一段の向上を図るべく、研究を行った結果、

水素分離透過膜を、原子%（以下、%は原子%を示す）で、Zr および Ni の含有量を、それぞれ、

Zr : 44～75%、

Ni : 43%以下、

に限定した上で、

V および Nb のうちの 1 種または 2 種 : 0.2～20%、

を含有させた組成を有する非晶質 Zr-Ni 系合金で構成すると、この結果の水素分離透過膜は、合金成分として含有する V および／または Nb によって水素分離透過機能が著しく向上し、したがって、上記の水素高純度精製装置などに適用した場合には、この高性能化および小型化に寄与するようになる、という研究結果を得たのである。

#### 【0006】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

Zr: 44～75%、

VおよびNbのうちの1種または2種: 0.2～20%、

を含有し、残りがNi（但し、43原子%以下含有）と不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金で構成してなる、すぐれた水素分離透過機能を発揮する水素分離透過膜に特徴を有するものである。

#### 【0007】

つぎに、この発明の水素分離透過膜において、これを構成する非晶質Zr-Ni系合金の組成を上記の通りに限定した理由を説明する。

##### (a) Zr

Zr成分には、Ni成分と共存した状態で、急凝固により非晶質組織を形成し、もって水素分離透過機能を発揮する作用があるが、その含有量が44%未満では、水素分離透過機能を十分に発揮させることができず、一方その含有量が75%を越えると、相対的にNiの含有割合が少なくなることと相俟って、膜の強度が急激に低下するようになることから、その含有量を44～75%、望ましくは50～70%と定めた。

また、Ni成分の含有割合が43%を越えると、膜強度は向上するようになるが、相対的にZrの含有割合が少なくなることと相俟って、水素分離透過機能に低下傾向が現れ、高い水素分離透過機能を保持するのが困難になることから、Niの上限値を43%を定めた。

#### 【0008】

##### (b) VおよびNb

これらの成分には、NiおよびZr成分と共に非晶質組織を形成し、水素分離透過機能をより一段と向上させる作用があるが、その含有量が0.2%未満では、前記作用に十分な向上効果が得られず、一方その含有量が20%を越えると、非晶質組織の安定的形成が困難になることから、その含有量を0.2～20%、望ましくは0.5～15%と定めた。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

つぎに、この発明の水素分離透過膜を実施例により具体的に説明する。

原料として、純度：99.5%のZrスポンジ材、同99.9%のNiショット材、Ni-51%V母合金、およびNi-60%Nb母合金を用い、これら原料を所定の割合に配合し、高純度Ar雰囲気中でArアーク溶解して、300gの鋳塊とし、この鋳塊を溶解炉でAr雰囲気中で再溶解し、溶湯を18m/secのロール速度で回転する水冷銅ロールの表面に0.03MPaの噴射圧で吹き付けて、それぞれ表1, 2に示される成分組成を有し、かついずれも幅：20mm×厚さ：40μmのZr-Ni系合金箔材を成形し、これらの箔材から横：20mm×縦：80mmの寸法に切り出すことにより本発明水素分離透過膜1~25、および合金成分としてVおよびNbを含有せず、上記の従来水素分離透過膜に相当する組成を有する従来水素分離透過膜1~6をそれぞれ製造した。

これらの水素分離透過膜について、その組織をX線回折法により観察したところ、いずれも非晶質組織を示した。

#### 【0010】

ついで、上記の水素分離透過膜を、その両面に厚さ：10nmのPd薄膜を蒸着形成し、かつそれぞれ横外寸：25mm×縦外寸：85mm×枠幅：5mm×枠厚：0.2mmの寸法をもった2枚のNi製補強枠体で両側から挟み、前記水素分離透過膜を前記補強枠体に超音波接合して固定した状態で、図1に示される構造の水素高純度精製装置の反応室内に設置し、前記反応室内をそれぞれ300℃に加熱し、反応室の左側室に都市ガスを水蒸気改質してなる水素含有原料ガス、すなわちH<sub>2</sub>：66.5容量%、CO<sub>2</sub>：20容量%を含有し、残りが高温水蒸気とその他からなる水素含有原料ガスを、前記左側室の内圧を0.5MPaに保持した条件で導入口から装入し、一方右側室の内圧を0.1MPaに保持した条件で取出口から分離精製した高純度水素ガスを取り出す水素精製処理を行ない、処理開始：30分経過後の分離精製高純度水素ガスの流量をガスフローメーターで測定し、この測定結果を表1, 2に示した。これらの測定結果から水素分離透過機能を評価した。

また、上記の分離精製高純度水素ガス中の不純物成分であるCO<sub>2</sub>ガスの含有量をガスクロマトグラフィ装置を用いて測定したところ、いずれの場合もCO<sub>2</sub>



は検出されなかった。

【0011】

【表1】

種 別		成分組成(原子%)				高純度 水素ガス の流量 (ml/分)
		Zr	V	Nb	Ni+ 不純物	
本 発 明 水 素 分 離 透 過 膜	1	44. 15	12. 96	—	残(42. 89)	37. 5
	2	50. 06	9. 83	—	残(40. 11)	39. 7
	3	60. 74	9. 66	—	残(29. 60)	41. 1
	4	69. 65	9. 73	—	残(20. 62)	43. 3
	5	74. 88	9. 68	—	残(15. 44)	43. 7
	6	44. 07	—	13. 31	残(42. 62)	37. 1
	7	50. 45	—	6. 65	残(42. 90)	39. 3
	8	61. 07	—	6. 55	残(32. 38)	40. 4
	9	69. 77	—	6. 60	残(23. 63)	41. 9
	10	74. 51	—	6. 62	残(18. 87)	42. 2
	11	58. 56	0. 26	—	残(41. 18)	37. 4
	12	58. 60	0. 58	—	残(40. 82)	38. 7
	13	58. 61	3. 50	—	残(37. 89)	40. 1
	14	58. 64	14. 86	—	残(26. 50)	43. 4
	15	58. 61	19. 90	—	残(21. 49)	43. 9
	16	60. 27	—	0. 23	残(39. 50)	37. 6
	17	60. 25	—	0. 54	残(39. 21)	38. 9
	18	60. 24	—	2. 91	残(36. 85)	40. 2
	19	60. 31	—	14. 93	残(24. 76)	42. 9
	20	60. 28	—	19. 87	残(19. 85)	43. 3
	21	65. 73	0. 19	0. 07	残(34. 01)	37. 2
	22	63. 35	0. 40	0. 19	残(36. 06)	39. 1
	23	59. 47	4. 32	5. 29	残(30. 92)	41. 4
	24	56. 59	6. 19	8. 73	残(28. 49)	42. 2
	25	51. 37	9. 51	10. 46	残(28. 66)	42. 8

【0012】

【表 2】

種 別		成分組成(原子%)				高純度 水素ガス の流量 (ml/分)
		Zr	V	Nb	Ni+ 不純物	
従 来 水 素 分 離 透 過 膜	1	60.05	—	—	残(39.95)	29.2
	2	66.24	—	—	残(33.76)	31.0
	3	72.37	—	—	残(27.63)	32.4
	4	60.45	—	Cu: 0.63	残(38.92)	29.9
	5	61.31	—	Cu: 5.54	残(33.15)	27.0
	6	53.52	—	Cu: 19.52	残(26.96)	25.2

【0013】

【発明の効果】

表1, 2に示される通り、Vおよび／またはNb成分を合金成分として含有する本発明水素分離透過膜1～25と、これらの成分を含有しない従来水素分離透過膜1～6との比較から、前者は合金成分であるVおよび／またはNb成分の作用で、これらの成分を合金成分として含有しない後者に比して一段とすぐれた水素分離透過作用を発揮することが明かである。

上述のように、この発明の水素分離透過膜は、一段とすぐれた水素分離透過機能を発揮するものであり、したがって、例えば水素高純度精製装置などの高性能化および小型化に寄与するものである。

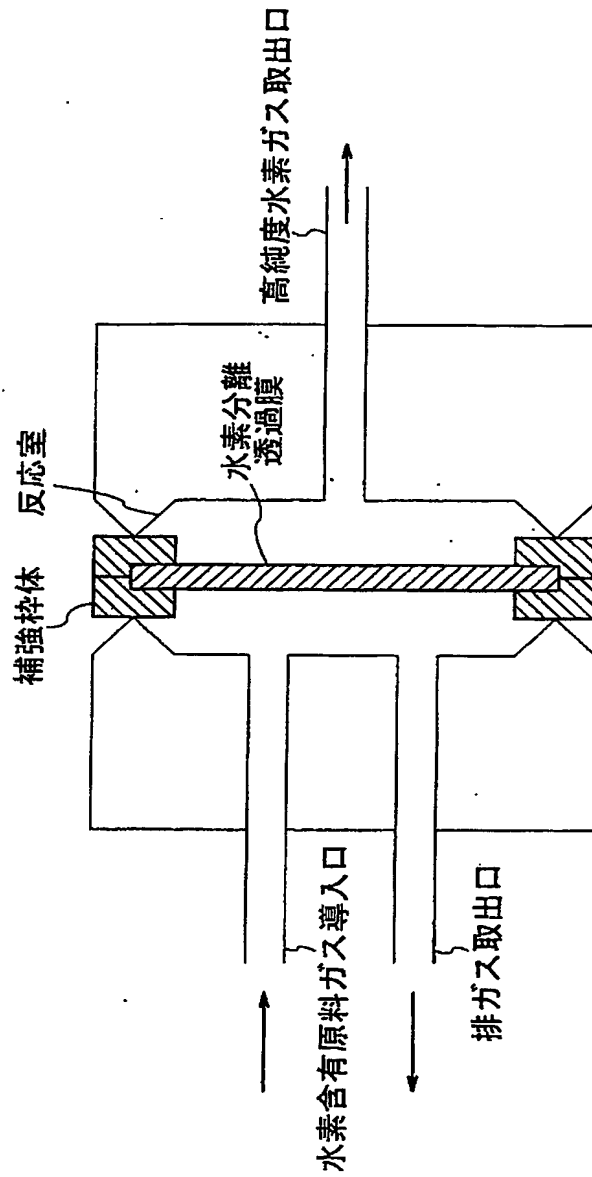
【図面の簡単な説明】

【図1】

水素高純度精製装置を例示する概略説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 すぐれた水素分離透過機能を発揮する水素分離透過膜を提供する。

【解決手段】 水素分離透過膜を、Zr: 44～75原子%、VおよびNbのうちの1種または2種: 0.2～20原子%、を含有し、残りがNi（但し、43原子%以下含有）と不可避不純物からなる組成を有する非晶質Zr-Ni系合金で構成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 1 9
受付番号	5 0 2 0 1 7 5 0 9 4 2
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1 4 0 9
作成日	平成 1 5 年 5 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月20日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 6 2 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 2 6 4 ]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社

特願 2002-336219

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所



特願 2002-336219

出願人履歴情報

識別番号

[592039200]

1. 変更年月日

1992年 2月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮城県仙台市青葉区片平2丁目1-1 東北大学金属材料研究所内

氏 名

井上 明久